

Attorney Docket No.: tesa AG 1523-WCG
2100-Dr.He-ar

#3

jc971 U.S. PRO
10/075041
02/12/02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s) : Dr. Marc HUSEMANN and Dr. Stephan ZÖLLNER
Serial No. : To Be Assigned
Filed : Herewith
For : PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE FEATURING LOW-
OUTGASSING
Art Unit : To Be Assigned
Examiner : To Be Assigned

February 12, 2002

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

SIR:

Transmitted herewith is a certified copy of the following application, the foreign
priority of which has been claimed under 35 USC 119:

<u>Country</u>	<u>Serial Number</u>	<u>Filing Date</u>
Germany	101 09 067.6	February 24, 2001

It is submitted that this certified copy satisfies all of the requirements of 35 USC 119,
and the right of foreign priority should therefore be accorded to the present application.

CONDITIONAL PETITION FOR EXTENSION OF TIME

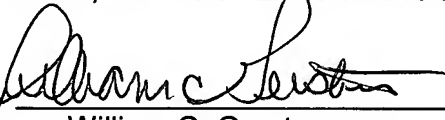
If any extension of time for this response is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. Please charge the required petition fee to Deposit Account No. 14-1263.

ADDITIONAL FEE

Please charge any insufficiency of fees, or credit any excess, to Deposit Account No. 14-1263.

Respectfully submitted,

NORRIS, McLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

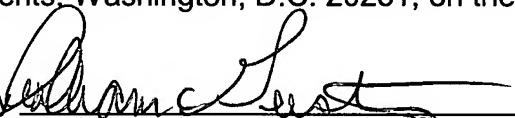
By 
William C. Gerstenzang
Reg. No. 27,552

WCG:gb
220 East 42nd Street, 30th Floor
New York, New York 10017
(212) 808-0700

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that the foregoing Transmittal of Priority Document is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail Label No. EV015943672US in an envelope addressed to: Hon. Commissioner of Patents, Washington, D.C. 20231, on the date indicated below:

Date: 2/12/02

By 



#3

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 101 09 067.6

Anmeldetag: 24. Februar 2001

Anmelder/Inhaber: tesa AG, Hamburg/DE

Erstanmelder: Beiersdorf Aktiengesellschaft,
Hamburg/DE

Bezeichnung: Haftklebmasse mit geringem Ausgasungsverhalten

IPC: C 09 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Dezember 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoiß

Haftklebmasse mit geringem Ausgasungsverhalten

- 10 Die Erfindung betrifft eine Haftklebmasse mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ein Klebeband mit einer derartigen Haftklebmasse.

- 15 Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik sind von anwachsender Bedeutung für die industrielle Herstellung von Haftklebmassen. Umweltauflagen und steigende Kosten der klassischen Lösemittelverfahren beschleunigen diese Entwicklung. Neben SIS-Systemen (Styrol/Isopren/Styrol-Copolymere) werden zunehmend auch Polymere auf Acrylatbasis aus der Schmelze als Schicht auf Trägermaterialien aufgetragen.

- 20 Für spezielle Anwendungen, insbesondere im Bereich der Elektronik, werden Haftklebebänder mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten benötigt. Die hierfür eingesetzten Haftklebmassen lassen sich nur über das Hotmeltverfahren herstellen, da über die konventionellen Methoden aus der Lösung beschichtete Haftklebebänder immer noch deutliche Anteile an Restlösemittel enthalten.

- 25 Für diese Anwendungsbereiche werden temperaturstabile, scherfeste und sehr ausgasungsarme Acrylathaftklebebänder benötigt. Lösungsmittel- sowie Monomerreste können während der Applikation, besonders bei erhöhter Temperatur, ausdampfen und somit zu einer lösemittelhaltigen Atmosphäre führen. Hierdurch können verschiedene Probleme verursacht werden. Zum einen besitzen einige Monomere eine gute elektrische Leitfähigkeit, so daß die Gefahr von Kurzschlüssen steigt. Zum anderen können durch die Lösemittel bzw. Monomere Plastikteile sowie Isolatoren zerstört werden. Daher versucht man,
- 30 sehr hochreine Acrylathaftklebebänder einzusetzen, welche eine äußerst geringe Tendenz zur Ausgasung besitzen.

Vorschläge für ausgasungsarme Haftklebmassen beziehungsweise zu deren Herstellung werden in einer Reihe von Schriften gemacht. So beschreibt die US 5,681,654 eine ausgasungsarme Haftklebmasse auf Kautschukbasis. Diese Haftklebmasse wurde jedoch speziell für die Anwendungen im Automobilbau entwickelt, wo größere Ausgasungsmengen toleriert werden. Weiterhin weisen die verwendeten Kautschukklebmassen gegenüber Polyacrylaten einige spezifische Nachteile auf, zum Beispiel eine geringere Wärmescherfestigkeit und eine Tendenz zur Alterung über die Oxidation der enthaltenen Doppelbindungen. Da im Elektronikbereich aber häufig Ozon entsteht, sind Kautschukklebmassen für einen Einsatz in diesem Anwendungsgebiet nicht geeignet.

In der US 5,761,184 sind vibrations-dämpfende Materialien beschrieben, die ebenfalls eine sehr geringe Tendenz zur Ausgasung besitzen. Eine Grenze der tolerierbaren Ausgasung wird in dieser Schrift nicht angegeben.

Die DE 198 07 752 A1 führt ein foggingfreies Klebeband ein, wobei als Fogging die Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Kraftfahrzeug-Innenausstattung an den Glasscheiben bezeichnet wird. Dieses Selbstklebeband umfaßt einen foggingfreien Träger, auf dem zumindest einseitig eine foggingfreie, druckempfindliche Klebmasse aufgetragen ist. Als Klebmasse wird dabei bevorzugt eine solche auf Acrylat-Hotmelt-Basis eingesetzt. Für den Restlösemittelgehalt wird eine bevorzugte Grenze von maximal 1 Gew.-% angegeben.

Um eine hinreichende Scherfestigkeit der Polyacrylatmassen, welche für eine Verwendung beispielsweise für Klebebänder unerlässlich ist, zu erzielen, findet üblicherweise nach der Heißschmelzverarbeitung oder nach dem Auftrag auf ein Trägermaterial eine Vernetzung der Haftklebmasse statt. Zur Zeit sind Vernetzungsverfahren durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (UV) oder mit Elektronenstrahlen (ESH) die am häufigsten angewendeten Prozesse. Thermische Vernetzungsverfahren mit Metallchelaten oder multifunktionellen Isocyanaten, welche bei Lösungsmittelsystemen bevorzugt eingesetzt werden, lassen sich nicht oder nur sehr begrenzt auf die Heißschmelztechnologie anwenden.

Zur Herstellung von Acrylathaftklebebändern, welche ein geringes Ausgasungsverhalten besitzen sollen, ist die UV-Vernetzung vorzuziehen. Je energiereicher die verwendete Strahlung ist, desto mehr kommt es bei der Bestrahlung zur Fragmentierung der Poly-

merketten oder der eingesetzten Monomere, diese Fragmente führen wieder zu einer Erhöhung des Ausgasungswertes und zur Einschränkung der Anwendbarkeit des erzeugten Produktes.

- 5 Neben dem Nachteil der Fragmentierung bei der Bestrahlungsvernetzung von Acrylathafklebemassen gibt es bei dieser Vernetzungsart weitere Einschränkungen. So kann es beispielsweise zu nicht vollständiger Vernetzung kommen, insbesondere für Haftklebe-
 10 bänder, die mit einem Masseauftrag auf einen Träger von mehr als 100 g/m^2 vorliegen. Bei der UV-Bestrahlung kann es weiterhin zur Fragmentierung des hierbei benötigten Fotoinitiators kommen, was wiederum zu den oben bereits geschilderten Problemen führt, da auch hierbei leichtflüchtige Bestandteile freigesetzt werden.

- Zur Einstellung der erforderlichen kleb- und hafttechnischen Eigenschaften werden Klebe- oder Haftklebemassen in der Regel Harze hinzugemischt. Dieser Begriff umfaßt
 15 nach DIN 55947 „feste, harte bis weiche, organische, nichtkristalline Produkte mit mehr oder weniger breiter Molekulargewichtsverteilung [...] Harze sind in der Regel nur Rohstoffe [...]“.
- Harze beinhalten naturgemäß ebenfalls leichtflüchtige Komponenten, so daß die Zumischung bei der Herstellung von Acrylathafklebemassen ebenfalls dann nachteilig ist,
 20 wenn diese Haftklebemassen einen sehr geringen Ausgasungswert aufweisen sollen.

- Für Haftklebebänder, für deren Verwendung ein sehr geringes Ausgasungsverhalten erforderlich ist, beispielsweise für die Anwendung in der Elektronikindustrie, sind daher
 25 bevorzugt Haftklebemassen einzusetzen, die weder thermisch noch durch energiereiche Strahlung vernetzt werden. Gleichzeitig sollte der Einsatz von Harzen vermieden werden.

- Aufgabe der Erfindung ist es, Haftklebemassen mit einem sehr geringen Ausgasungsverfahren, insbesondere für die Verwendung im Elektronikbereich, anzubieten, bei deren
 30 Herstellung die oben geschilderten Nachteile und Probleme des Standes der Technik vermieden werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß das Ausgasungsverhalten von Haftklebemassen erheblich herabgesetzt werden kann, wenn man diese derart herstellt, daß sie zur Ausbildung mehrphasiger Domänen in der Lage sind.

Entsprechend betrifft der Anspruch 1 eine Haftklebmasse auf Basis von (Co-)Polymeren der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten, welche eine zumindest zweiphasige Domänenstruktur sowie einen Ausgasungswert von weniger als 10 µg/g aufweist, bezogen auf das Gewicht der Haftklebmasse, wenn man die Haftklebmasse nach dem im experimentellen Teil als tesa-Methode bezeichneten Verfahren vermisst.

Bei einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsform der erfinderischen Haftklebmasse sind die (Co-)Polymere mindestens teilweise Blockcopolymere des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A), wobei

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren A repräsentiert, welcher eine Glasübergangstemperatur von -80 °C bis 0 °C besitzt,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren B repräsentiert, welcher eine Glasübergangstemperatur von 20 °C bis 175 °C besitzt,
- und die Homo- oder Copolymerblöcke P(A) und die Homo- oder Copolymerblöcke P(B) ineinander unlöslich sind.

Bei einer zweiten sehr bevorzugten Ausführungsform sind die Blöcke auf die jeweils anderen Monomere zurückzuführen, so daß die (Co-)Polymere mindestens teilweise Blockcopolymere des allgemeinen Typs P(B)-P(A)-P(B) sind, wobei

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren A repräsentiert, welcher eine Glasübergangstemperatur von -80 °C bis 0 °C besitzt,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren B repräsentiert, welcher eine Glasübergangstemperatur von 20 °C bis 175 °C besitzt,
- und die Homo- oder Copolymerblöcke P(A) und die Homo- oder Copolymerblöcke P(B) ineinander unlöslich sind.

Die Blockcopolymere können dabei vollständig als P(A)-P(B)-P(A)-Blöcke beziehungsweise vollständig als P(B)-P(A)-P(B)-Blöcke eingesetzt werden. Es sind jedoch auch Mischungen dieser Dreiblockcopolymere und/oder mit Zweiblockcopolymeren P(A)-P(B) und/oder mit den Monoblocken P(A) und/oder P(B) einsetzbar, wobei durch die Wahl der jeweiligen Zusammensetzung die klebtechnischen Eigenschaften der Copolymere wunsch- und einsatzgemäß beeinflusst werden können.

Bevorzugt sind die Monomere A dabei gewählt aus der Gruppe der Acrylsäureester $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ und/oder Methacrylsäureester $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, wobei die Gruppen R Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, bevorzugt solche mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellen.

- 5 Diese Charakterisierung umfaßt sowohl Blöcke $\text{P}(\text{A})$, welche ausschließlich aus identischen Molekülen A (mit jeweils der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen) bestehen, als auch Blöcke, welche auf unterschiedliche Monomere A basieren, wobei die Reste R 4 bis 14 Kohlenstoffatome beinhalten.

- 10 Spezifische Beispiele für im erfinderischen Sinne hervorragend einsetzbare Verbindungen aus der vorstehend genannten Gruppe sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigte Isomere, wie beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat.

- 15 Weiterhin ist es im erfinderischen Sinne sehr günstig, wenn zumindest ein Teil der Monomere A eine funktionelle Gruppe R' aufweist, welche zur koordinativen Vernetzung befähigt ist.

- 20 Außerdem hat es sich als sehr vorteilhaft herausgestellt, wenn zumindest ein Teil der Monomere A eine funktionelle Gruppe R'' aufweist, welche für das Homo- oder Copolymer $\text{P}(\text{A})$ und/oder für das gesamte Blockcopolymer eine kohäsionssteigernde Wirkung besitzt.

- 25 Ausdrücklich erwähnt seien hier die Monomere A, deren Reste sowohl zur koordinativen Vernetzung befähigt sind als auch eine kohäsionssteigernde Wirkung für den Block $\text{P}(\text{A})$ darstellen, bei denen also $\text{R}' = \text{R}''$ ist.

- 30 Besonders bevorzugte Beispiele für Verbindungen mit koordinativ vernetzenden und/oder kohäsionssteigernden Eigenschaften sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid und Glyceridylmethacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Als Monomere A werden optional weiterhin bis zu 30 Gew.-% Vinylmonomere aus folgenden Gruppen eingesetzt: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung.

Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

Als Komponente B werden bevorzugt Monomere gewählt, die in der Lage sind, eine 2-Phasen Domänenstruktur mit den Copolymer-Blöcken P(A) auszubilden.

Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Komponente B eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate.

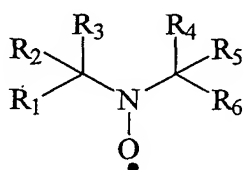
Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente B sind Methylmethacrylat und Styrol.

Ein weiteres bevorzugtes Charakteristikum dieser Blockcopolymere P(A)-P(B)-P(A) beziehungsweise P(B)-P(A)-P(B) ist, daß das Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 20.000 und 300.000 g/mol liegt. Der Anteil der Polymerendblöcke liegt vorteilhaft zwischen 10 und 60 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, mehr bevorzugt zwischen 15 und 40 Gewichtsprozent.

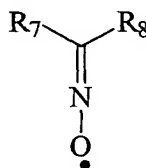
Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere können alle kontrolliert radikalisch verlaufende Polymerisationen eingesetzt werden, wie z.B. die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), die durch Nitroxid/TEMPO kontrollierte Polymerisation oder besonders bevorzugt der RAFT-Prozeß (rapid addition-fragmentation chain transfer) oder Varianten hiervon, die beispielsweise in der Wahl der Regler, der Initiatoren beziehungsweise deren Mengen und Häufigkeit der Zugabe variieren können. Zur Herstellung kann z.B. ein difunktioneller Initiator verwendet werden.

Bevorzugt können zur Polymerisation der Blockcopolymere Nitroxid-Regler, Dithioester oder Trithiocarbonate zur Radikalkontrolle eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt - je nach Umsatz und Temperatur - zwischen 6 und 48 h, wobei der Umsatz größer 97 % liegen sollte.

Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (Ia) oder (Ib) eingesetzt:



(Ia)



(Ib)

wobei $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
- iii) Ester $-\text{COOR}_9$, Alkoxide $-\text{OR}_{10}$ und/oder Phosphonate $-\text{PO}(\text{OR}_{11})_2$,
wobei R_9, R_{10} oder R_{11} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

Die Verbindungen (Ia) oder (Ib) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

Mehr bevorzugt werden für die Polymerisation Verbindungen des Typs als kontrollierte Regler verwendet:

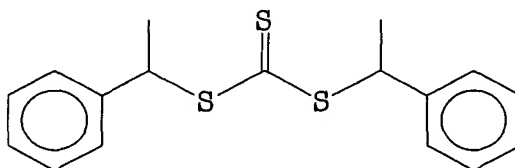
- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxyimine-PROXYL, 3-

Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL

- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy-pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- T-Butyl-t-amyl Nitroxid

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Patenten US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

Als sehr bevorzugte Variante wird der RAFT-Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in den Patenten WO 98/01478 und WO 99/31144 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243-245). In einer sehr vorteilhaften Variante wird das Trithiocarbonat (II) zur Polymerisation eingesetzt:



(II)

5 Nach der Polymerisation wird die Polymerisationslösung aufkonzentriert. Um einen entsprechend geringen Ausgasungswert der erfinderischen Acrylathaftklebmasse zu gewährleisten, wird die derart erhältliche Polyacrylatmasse vorteilhaft einer Nachreinigung unterzogen.

10 Entsprechend betrifft die Erfindung weiterhin ein Verfahren zur Aufkonzentration einer Haftklebmasse auf Basis acrylischer Monomere entsprechend den im vorstehenden gemachten Angaben, wobei eine durch radikalische Polymerisation erhältliche Polyacrylatlösung eingesetzt wird. Bei diesem Verfahren wird eine Aufkonzentration wie folgt durchgeführt: Der Polyacrylatlösung wird nach erfolgter Polymerisation ein Schleppmittel
15 zugesetzt und die mit dem Schleppmittel versetzte Polyacrylatlösung in einen Extruder geleitet, in welchem die Polyacrylatlösung einer Trägerdampfdestillation unterzogen wird. Durch die Aufkonzentration entsteht derart eine Polyacrylatmasse, welche aus der Schmelze weiterverarbeitet wird.

In einer sehr bevorzugten Vorgehensweise, welche insbesondere auf die Verwendung
20 als Haftklebmasse für Klebebänder zielt, wird die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse auf ein Trägermaterial aufgetragen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Lösemittel in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck entfernt, wobei bevorzugt das Lösemittel in ver-
25 schiedenen Vakuumstufen abdestilliert wird. Das Schleppmittel dient dabei dazu, Lösemittel, Verunreinigungen und leichtflüchtige Komponenten auszutragen.

In einer verbesserten Variante des erfinderischen Verfahrens wird im Anschluß an die Aufkonzentration in zumindest einem weiteren Schritt eine Nachreinigung durchgeführt,
30 indem die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse erneut mit demselben oder einem weiteren Schleppmittel versetzt wird und im Extruder eine weitere Trägerdampfdestillation durchgeführt wird, wobei bevorzugt jeweils höhere Temperaturen und niedrigere Vakuen gewählt werden als in dem vorhergehenden Destillationsschritt. Dabei wird nochmals von Lösemittel, Restmonomerresten und Verunreinigungen befreit.

Der Extruder im Aufkonzentrationsschritt ist bevorzugt ein gleich- oder gegenläufiger Doppelschneckenextruder. Die Aufkonzentration und die Nachreinigungsschritte können dabei in ein- und demselben Extruder oder in einander nachgeschalteten Extrudern durchgeführt werden. Werden mehrere Extruder eingesetzt, so ist es günstig, für die

5 Nachreinigungsschritte ebenfalls Doppelschneckenextruder zu verwenden, wobei auch die gleich- oder gegenläufig gewählt werden können.

Durch die vorteilhaft gewählten Monomierzusammensetzungen ist die Beanspruchung der Polyacrylatmassen im Extruder gering. Werden beispielsweise Polymere mit Molekulargewichten von etwa 600.000 ($M_w \approx 600.000 \text{ g/mol}$) eingesetzt, so beträgt der Molekulargewichtsabbau im Extruder dabei nur bis zu 5 %.

10

In einer hervorragenden Vorgehensweise läßt sich als Schleppmittel für die Destillation in dem erfinderischen Verfahren Wasserdampf einsetzen. Geeignet sind aber auch organische, dem Fachmann für die Trägerdampfdestillation geläufige Schleppmittel.

15

Bei der Wasserdampfdestillation dient der Wasserdampf als Träger für die aus der Haftklebmasse zu entfernenden, mehr oder weniger flüchtigen Stoffe. Selbst viele hochsiedende mit Wasser nicht oder nur wenig mischbare Stoffe lassen sich auf diese Weise schon bei etwa 100 °C destillieren, wenn man sie zusammen mit Wasser erhitzt oder während der Destillation heißen Wasserdampf hindurchleitet.

20

Eine Variante, mit der die Wasserdampfdestillation zur Entfernung höhersiedender Komponenten betrieben werden kann, wird durch die Destillation mit überhitztem Wasserdampf (bei Temperaturen von etwa 130 °C) gegeben.

25

Aufgrund der Zusammensetzung der Haftklebmasse kann auf eine nachträgliche Vernetzung durch aktinische Strahlung verzichtet werden. Hierdurch wird die Entstehung von Fragmenten vermieden, so daß der niedrige Ausgasungswert nicht wieder erhöht wird.

Weiterhin kann die derart hergestellte Haftklebmasse beziehungsweise das Haftklebeband optional kurzzeitig erhitzt werden. Der Wärmeeintrag kann durch Bestrahlung, z. B. mit UV-, IR- oder Mikrowellenbestrahlung, erfolgen. Die Bestrahlungseinrichtungen sind vorteilhaft mit einer Absaugevorrichtung gekoppelt. Die Haftklebmasse wird bevorzugt durch IR-Bestrahlung im Wellenlängenbereich um 1700 cm^{-1} erhitzt, wobei die Tempera-

30

tur der Haftklebemasse zumindest 100 °C, bevorzugt 120 °C oder höher betragen, dabei aber einen oberen Grenzwert von 170 °C nicht überschreiten sollte.

Beansprucht wird weiterhin ein Klebeband, insbesondere für die Verwendung in der Elektronikindustrie, mit einer ein- oder beidseitig auf ein Trägermaterial aufgetragenen Schicht einer Haftklebemasse auf Basis von (Co-)Polymeren der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten, welche eine zumindest zweiphasige Domänenstruktur sowie einen Ausgasungswert von weniger als 10 µg/g unter den zuvor bereits angegebenen Bedingungen aufweist, sowie ein Haftklebeband mit einer Haftklebemasse, wie sie in den einzelnen Ausführungsformen beschrieben ist.

Eine sehr vorteilhafte Ausführungsform dieses erfinderischen Klebebandes besitzt ein Trägermaterial mit einer sehr geringen Tendenz zur Ausgasung, bevorzugt von weniger als 5 µg/g, idealerweise von weniger als 3 µg/g.

Beispiele

Testmethoden

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm x 13 mm (Länge x Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei 70 °C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

Messung des Ausgasungswertes („tesa-Methode“; Test B):

Vorbereitung der Muster:

Die Klebmassen wurden auf PET-Folie im Hotmeltverfahren beschichtet. Der Masseauftrag betrug ca. 50 g/m². Nach oder vor der UV-Bestrahlung wurde eine etwa 40 cm² große Probenfläche aus dem Lappenmuster ausgeschnitten, mit Glasperlen (Durchmes-

ser: 60 – 80 µm) bestreut und zusammengerollt in ein 25 ml HeadspaceGläschen überführt. Die Probe wurde 1 h bei 100 °C bei Normaldruck ausgeheizt und abschließend die leichtflüchtigen Bestandteile aus dem Dampfraum in den GC injiziert.

Analyse:

- 5 Die leicht-flüchtigen Bestandteile wurden über GC-MS ermittelt. Als Meßgeräte wurden verwendet:

GC: Hewlett Packard HP 5890 SERIES II

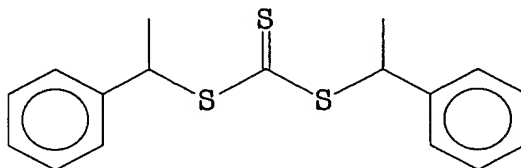
MS: Hewlett Packard HP 5989 A

- 10 Zur Messung wurde eine DB-5 Säule mit 60 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 1 µm Filmdicke eingebaut. Die Messung erfolgte mit einem Temperaturprogramm 50 °C (3 min.) – 150 C/min – 260 °C (2 min.). Als Trägergas wurde Wasserstoff (90 kPa) mit einem Strom von 1 ml/min benutzt. Das Splitverhältnis betrug 1:10.

Die Quantifizierung der Peaks im GC erfolgte gegen externe Standards.

15 Herstellung des Trithiocarbonats:

Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (II) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243-245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536 hergestellt.



(II)

Das kommerziell erhältliche Vazo 67™ (DuPont) ist die chemische Verbindung 2,2'-Azo-bis(2-ethylpropionsäurenitril).

25

Durchführung der Polymerisationen

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A):

- 30 In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (II) (0.01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Poly-

merisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 120 °C hochgeheizt und unter Rühren 30 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann über GPC analysiert. ($M_n = 23500$, $M_{w/n} = 1,32$).

Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertem Polystyrol (A), 442 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,5 g Acrylsäure und 0,12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70 °C hochgeheizt für 16 h polymerisiert.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/AS)-PS mit Aceton auf 50 % verdünnt und dann über ein konventionelles Rakel auf einen ausgasungsarmen ($< 2 \mu\text{g/g}$ flüchtige Anteile nach Testmethode B) mit Saran geprimerten 23 μm dicken PET-Träger beschichtet und dann über 5 verschiedenen Stufen mit 60, 80, 100, 120 und 120 °C getrocknet. Die durchschnittliche Aufenthaltsdauer in jeder Temperaturzone betrug 80 Sekunden. Der Masseauftrag betrug 50 g/m^2 .

Anschließend wurde nach Testmethode A und B ausgetestet.

Beispiel 2

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 3,2 kg Trithiocarbonat-funktionalisiertem Polystyrol (A), 44,2 kg n-Butylacrylat, 4,5 kg Acrylsäure und 0,12 kg Vazo 67™ (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70 °C hochgeheizt für 16 h polymerisiert.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(BA/AS)-PS durch einen Einschnckenextruder (Bersdorff) mit drei Entgasungseinheiten aufkonzentriert. Die Vakuumstufen betrugen 200 mbar, 60 mbar und 9 mbar. Der Durchsatz an Speiselösung belief sich auf 40 kg/h , wobei die Eintrittslösung durch eine Feedvorwärmung 120 °C vorgewärmt wurde. Die Austrittstemperatur der Acrylatschmelzhaftklebemasse betrug etwa 130 °C.

Anschließend wurde durch die Schmelzhaftklebemasse für 2 Minuten Wasserdampf geleitet, in einem gleichläufig betriebenen Doppelschnckenextruder (Welding Engineers) vom Wasser/Verunreinigungsgemisch gereinigt und dann die Klebemasse aus der

Schmelze durch eine Breitschlitzdüse auf einen ausgasungsarmen ($<2 \mu\text{g/g}$ flüchtige Anteile nach Testmethode B) mit Saran geprimerten $23 \mu\text{m}$ dicken PET-Träger beschichtet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m^2 .

Anschließend wurde nach Testmethode A und B ausgetestet.

5

Beispiel 3:

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen. Die Haftklebemasse wurde aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse auf einen ausgasungsarmen ($2 \mu\text{g/g}$ flüchtige Anteile nach Testmethode B) mit Saran geprimerten $23 \mu\text{m}$ dicken PET-Träger beschichtet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m^2 . Anschließend wurde über 3 verschiedenen Stufen mit 120 , 130 und 130°C getempert. Die durchschnittliche Aufenthaltsdauer in jeder Temperaturzone betrug 60 Sekunden.

10

Anschließend wurde nach Testmethode A und B ausgetestet.

15

Vergleichsbeispiel V1:

UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde mit einer Hotmelt-Beschichtungsapparatur auf einen ausgasungsarmen ($<2 \mu\text{g/g}$ flüchtige Anteile nach Testmethode B) mit Saran geprimerten $23 \mu\text{m}$ dicken PET-Träger beschichtet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m^2 . Anschließend wurde nach Testmethode A und B ausgetestet.

20

Vergleichsbeispiel V2:

UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde mit einer Hotmelt-Beschichtungsapparatur auf einen ausgasungsarmen ($<2 \mu\text{g/g}$ flüchtige Anteile nach Testmethode B) mit Saran geprimerten $23 \mu\text{m}$ dicken PET-Träger beschichtet und anschließend mit einer UV-Anlage (Eltosch; Quecksilbermitteldruck-Strahler, 120 W/cm^2 , volle Leistung) zweimal mit 20 m/min bestrahlt. Der Masseauftrag betrug 50 g/m^2 .

25

Anschließend wurde nach Testmethode A und B ausgetestet.

30

Resultate

Die Ergebnisse der Ausgasungen zeigt Tabelle 1:

Tabelle 1

Beispiel	Flüchtige Anteile [µg/g]
1	8
2	7
3	9
V1	150
V2	240

Die Ergebnisse zeigen, daß die für geringes Ausgasungsverhalten ausgelobten UV-AC Resins™ noch sehr große Mengen an leichtflüchtigen Anteilen enthalten (V1). Verwendet man den UV AC-Resin 203™ zur Hotmelt-Beschichtung und vernetzt mit einem konventionellem UV-C Strahler, so besitzt das gesamte Haftklebeband noch flüchtige Bestandteile von etwa 240 µg/g Klebmasse (V2). Als flüchtige Bestandteile wurden folgende Verbindungen detektiert:

Aceton, 2-Methyl-pentan, 3-Methyl-pentan, Hexan, Ethylacetat, 2-Methyl-1-propanol, 1-Butanol, 2,4-Dimethyl-pentan, Cyclohexan, 3-Methyl-hexan, 1,2-Dimethylcyclopentan, Heptan, Methylcyclohexan, Toluol, 3-Methyl-heptan, Ethylbenzol, p-Xylol, 2-Propansäurebutylester, 1,3-Dimethylbenzol, Benzol, Ameisensäurebutylester, Butanal und Isobuten.

Dies gemessenen Mengen sind zu groß für empfindliche Anwendungen in der elektrischen und elektronischen Industrie. Dagegen zeigen die Acrylatblockcopolymere der Beispiele 1 bis 3 ein eindeutig besseres Ausgasungsverhalten. Alle drei Haftklebmassen erfüllen die Norm von weniger als 10 µg/g flüchtige Bestandteile. Da durch die Domänenbildung der Polystyrolblöcke keine Vernetzung erforderlich ist (s. Tabelle 2), werden keine zusätzlichen flüchtigen Bestandteile entstehen, wie es üblicherweise durch die zur Vernetzung angewandte aktinische Bestrahlung der Fall ist. Somit sind Haftklebebänder mit einem besonders günstigen Ausgasungsverhalten zugänglich.

In Tabelle 2 ist die Scherfestigkeit der Beispiele aufgelistet:

In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

Tabelle 2		
Beispiel	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A2
1	+10000	+10000

2	+10000	+10000
3	+10000	+10000
V1	5	>5
V2	755	185

SSZ: Scherstandzeiten in min

- Die Beispiele 1 bis 3 belegen, daß die Acrylatblockcopolymere durch die Hartblockdomänenbildung eine sehr hohe Scherfestigkeit aufweisen. Das unvernetzte Referenzmuster
- 5 V1 besitzt dagegen nahezu keine Kohäsion. Referenzbeispiel V2 ist durch die UV-Vernetzung bedeutend schurfester.

Patentansprüche

- 5 1. Haftklebmasse auf Basis von (Co-)Polymeren der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten, gekennzeichnet durch eine zumindest zweiphasige Domänenstruktur sowie einen Ausgasungswert von weniger als 10 µg/g, bezogen auf das Gewicht der Haftklebmasse, wenn man die Haftklebmasse nach der tesa-Methode vermißt.
- 10 2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)Polymere mindestens teilweise Blockcopolymere des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A) sind, wobei

 - P(A) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren A repräsentiert, welcher eine Glasübergangstemperatur von -80 °C bis 0 °C besitzt,
 - P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren B repräsentiert,

15 welcher eine Glasübergangstemperatur von 20 °C bis 175 °C besitzt,
 - und die Homo- oder Copolymerblöcke P(A) und die Homo- oder Copolymerblöcke P(B) ineinander unlöslich sind.
- 20 3. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)Polymere mindestens teilweise Blockcopolymere des allgemeinen Typs P(B)-P(A)-P(B) sind, wobei

 - P(A) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren A repräsentiert, welcher eine Glasübergangstemperatur von -80 °C bis 0 °C besitzt,
 - P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren B repräsentiert,

25 welcher eine Glasübergangstemperatur von 20 °C bis 175 °C besitzt,
 - und die Homo- oder Copolymerblöcke P(A) und die Homo- oder Copolymerblöcke P(B) ineinander unlöslich sind.
- 30 4. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere A gewählt sind aus der Gruppe der Acrylsäureester $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ und/oder Methacrylsäureester $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, wobei die Gruppen R Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, bevorzugt solche mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellen.
- 35 5. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

zumindest ein Teil der Monomere A eine funktionelle Gruppe R' aufweist, welche zur koordinativen Vernetzung befähigt ist.

- 5 6. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
zumindest ein Teil der Monomere A eine funktionelle Gruppe R'' aufweist, welche für
das Homo- oder Copolymer P(A) und/oder für das gesamte Blockcopolymer eine ko-
häsionssteigernde Wirkung besitzt.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorange-
henden Ansprüche, bei welchem eine durch radikalische Polymerisation erhältliche
Polyacrylatlösung eingesetzt wird, gekennzeichnet durch
eine Aufkonzentration, bei welcher
- ◆ der Polyacrylatlösung nach erfolgter Polymerisation ein Schleppmittel zugesetzt
wird,
 - 15 ◆ die mit dem Schleppmittel versetzte Polyacrylatlösung in einen Extruder geleitet
wird, in welchem die Polyacrylatlösung einer Trägerdampfdestillation unterzogen
wird,
 - ◆ derart durch die Aufkonzentration eine Polyacrylatmasse entsteht, welche aus der
Schmelze weiterverarbeitet wird
- 20 und die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse gegebenenfalls auf ein Trägermaterial
aufgetragen wird.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
im Anschluß an die Aufkonzentration in zumindest einem weiteren Schritt eine Nach-
reinigung durchgeführt wird, indem die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse erneut mit
demselben oder einem weiteren Schleppmittel versetzt wird und im Extruder eine
weitere Trägerdampfdestillation durchgeführt wird, wobei bevorzugt jeweils höhere
Temperaturen und niedrigere Vakuen gewählt werden als in dem vorhergehenden
Destillationsschritt.
- 30 9. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet,
daß
zumindest der Extruder im Aufkonzentrationsschritt ein gleich- oder gegenläufiger
Doppelschneckenextruder ist.
- 35

10. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
als Schleppmittel Wasserdampf verwendet wird.

5 11. Klebeband, insbesondere für die Verwendung in der Elektronikindustrie, gekennzeichnet durch zumindest eine ein- oder beidseitig auf ein Trägermaterial aufgetragene Schicht einer Haftklebemasse nach zumindest einem der Ansprüche 2 bis 6.

10 12. Klebeband nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch
ein Trägermaterial mit einer sehr geringen Tendenz zur Ausgasung, bevorzugt von weniger als 5 µg/g.

Zusammenfassung

- Haftklebmasse auf Basis von (Co-)Polymeren der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten, gekennzeichnet durch eine zumindest zweiphasige Domänenstruktur sowie einen Ausgasungswert von weniger als 10 µg/g, bezogen auf das Gewicht der Haftklebmasse, wenn man die Haftklebmasse nach der tesa-Methode vermißt.
- 5